

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 20 February 2013, At: 13:09

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Polymorphisme Cristallin des Sept Premiers Termes de la Serie des 4,4'-Di-n-alcoxyazoxybenzenes—II—Etude des Modes Internes (Spectroscopies Infrarouge et Raman)

Alain Gruger^a, François Romain^a & Nicole Le Calvé^a

^a Lasir-CNRS-2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 20 Apr 2011.

To cite this article: Alain Gruger, François Romain & Nicole Le Calvé (1984): Polymorphisme Cristallin des Sept Premiers Termes de la Serie des 4,4'-Di-n-alcoxyazoxybenzenes—II—Etude des Modes Internes (Spectroscopies Infrarouge et Raman), *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 116:1-2, 85-109

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948408072497>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan,

sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Polymorphisme Cristallin des Sept Premiers Termes de la Serie des 4,4'-Di-*n*-alcoxyazoxybenzenes II—Etude des Modes Internes (Spectroscopies Infrarouge et Raman)[†]

ALAIN GRUGER, FRANÇOIS ROMAIN et NICOLE LE CALVÉ
 LASIR-CNRS-2, rue Henri Dunant-94320 Thiais-France

(Received May 17, 1984)

A study of the infrared and Raman spectroscopic changes occurring in the frequency range 200–1600 cm⁻¹ at the solid-solid or solid-liquid crystal transitions of the homologous series of 4,4'-di-*n*-alkoxyazoxybenzenes (*n* = 1 to 7)[‡] has enabled us to determine their molecular configurations in the solid phases and the liquid crystal state. In the low temperature solid phase, the alkoxy tails of the *n* = 2, 3, 5, 7 compounds have an all-*trans* configuration whereas those of the *n* = 4 and 6 compounds show *g*[±] or *g*[±]*tg*[±] defects. Some kind of configurational change appears at the crystal polymorphic transition for *n* = 3, 4, 5 and at the mesomorphic transition for *n* = 6 and 7 according to the relative importance of the enthalpic and entropic variations of the crystal-crystal or crystal-liquid crystal transition. As to the *n* = 1 and 2 compounds, it seems that the perturbations observed are related to a statistical disorder of the azoxy group rather than the two possible orientations of the methoxy or ethoxy groups around the ring-to-oxygen bond.

INTRODUCTION

Dans un travail précédent, nous avons mis en évidence à la fois par analyse thermique différentielle et par spectroscopie Raman dans les

[†]This work has been partially presented at the 4th European Winter Conference on "Liquid Crystals of Low Dimensional Order and Their Applications" which occurred in Bovec, Yugoslavia March 26–30, 1984.

[‡]*n* denotes the number of carbons in the tail of the 4,4' - *n*-alkoxyazoxybenzenes
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$

4, 4'-di-*n*-alcoxyazoxybenzènes (DAAB) ($n = 1$ à 7) un phénomène de polymorphie cristalline commun à tous ces composés mésomorphogènes.¹ A partir des valeurs des variations d'enthalpie et d'entropie mesurées au cours des transitions solide-solide et par comparaison des spectres Raman des deux polymorphes dans la région des modes externes, il nous a été possible de distinguer deux types de transition: pour les termes $n = 1, 2, 4, 6, 7$ on note des transitions peu énergétiques correspondant à des perturbations intermoléculaires faibles tandis que pour les termes $n = 3, 5$, les transitions sont fortement énergétiques et font intervenir des changements configurationnels importants dans les molécules ainsi qu'une forte expansion de la maille cristalline. Les perturbations d'origine intramoléculaire sont liées aux possibilités d'isomérisie *cis-trans* des chaînes latérales par rapport au groupement azoxy et au désordre qui peut s'instaurer dans ces chaînes du fait de leur possibilité d'expansion spatiale. Les spectroscopies infrarouge et Raman appliquées à l'étude des vibrations intramoléculaires ont souvent été utilisées pour élucider des problèmes configurationnels de chaînes aliphatiques;²⁻⁸ elles nous ont paru bien adaptées à l'étude de notre problème. Nous avons donc entrepris l'étude des sept premiers termes de la série dans la région des modes internes, par infrarouge et Raman afin de suivre l'évolution des perturbations configurationnelles au cours des transitions solide-solide, solide-cristal liquide, cristal liquide-liquide.

BIBLIOGRAPHIE, PRESENTATION DES RESULTATS

Nous avons publié précédemment une étude spectroscopique infrarouge et Raman complète du 4, 4'-diméthoxyazoxybenzène dans les phases solide stable à température ordinaire, nématique et liquide;⁹ les travaux effectués depuis¹⁰ ne nous semblent pas infirmer les attributions que nous avons proposées pour les modes internes.

Schnur^{11,12} a étudié par spectroscopie Raman, dans la région 26–1700 cm^{-1} , les sept premiers termes de la série des 4, 4'-di-*n*-alcoxyazoxybenzènes; les spectres publiés ne font apparaître que les raies fortes en raison d'un phénomène de fluorescence résultant d'une décomposition thermique et photochimique de l'échantillon due à la fois aux conditions d'observation et à la pureté insuffisante des composés. Le travail d'attribution concerne uniquement le mode longitudinal acoustique d'ordre 1, relatif aux chaînes aliphatiques latérales nommé mode "accordéon" par Mizushima *et al.*¹³ Dans le cas de $n = 2, 3, 5, 7$ seule la phase solide basse température est étudiée;

pour $n = 4$, le spectre de la phase solide haute température publié nous paraît devoir correspondre à la forme solide provenant de la transition qui s'effectue à 321 K non observée par cet auteur plutôt qu'à celle qui a lieu à 358 K.¹ Quant au spectre présenté comme étant celui de la phase solide métastable du 4,4'-diméthoxyazoxybenzène, communément nommée "forme blanche" en raison de son aspect, il nous semble plutôt correspondre à celui de la forme solide stable à la température ordinaire.

Si l'on exclut le dérivé $n = 1$ pour lequel nous n'avons pu obtenir le spectre infrarouge de la forme métastable, les spectres infrarouge et Raman de tous les autres composés dans les états solide, cristal liquide et liquide isotrope ont été enregistrés entre 200 et 1600 cm^{-1} . En ce qui concerne les phases solides haute température, les spectres ont été obtenus à une température juste supérieure à celle de la transition polymorphique. Toutefois, pour les composés $n = 2, 4, 6, 7$ en raison d'un phénomène d'hystérésis, les spectres infrarouge et Raman ont également été obtenus à la température ambiante et à 90 K; pour les dérivés $n = 1$ et $n = 5$, par contre, les enregistrements des spectres infrarouge pour le premier, infrarouge et Raman pour le second de cette phase solide I† n'ont pu être effectués dans ces conditions de température en raison de la vitesse de transformation intrinsèque I–II activée par les conditions expérimentales propres aux techniques (forces superficielles des parois, pression, épaisseur de l'échantillon).

Le but de notre travail étant d'étudier spectroscopiquement les changements configurationnels des chaînes latérales dans ces composés lors des transitions solide–solide, solide–cristal liquide, cristal liquide–liquide, il nous a semblé inutile de reporter les spectres dans leur ensemble, hormis dans le cas du spectre Raman de la forme métastable du 4,4'-diméthoxyazoxybenzène, difficile à obtenir et des spectres infrarouge et Raman de l'espèce perdeutériée sur les parties aliphatiques du 4,4'-diéthoxyazoxybenzène qui nous seront utiles au cours du travail d'attribution. Pour les autres composés, nous présenterons uniquement les régions spectrales dans lesquelles se situent des bandes ou raies qui subissent des perturbations en intensité ou en fréquence lors des transitions. Lorsque au cours des transitions II–I ou I–I', aucune perturbation spectrale n'est observée ($n = 2, 4, 6, 7$), seuls ont été représentés les spectres des états solide et cristal liquide. Par

† Afin de faciliter l'exposé de nos résultats, nous désignerons par II la phase solide thermodynamiquement stable à température ordinaire (phase solide basse température); les autres phases solides seront désignées par I, I' dans le sens des températures croissantes de leur domaine d'existence (phases solides haute température).

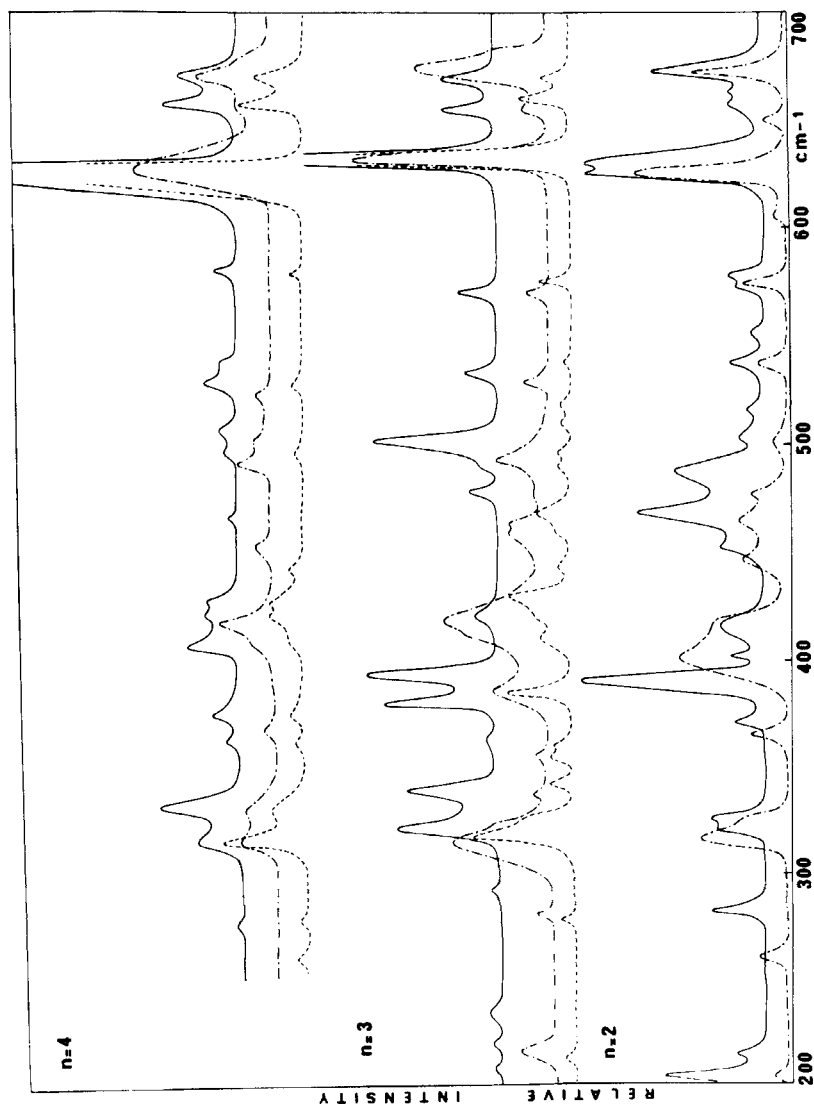


FIGURE 1 Spectres Raman entre 200 et 700 cm^{-1} de 4,4'-di- n alcoxyazobenzènes ($n = 2$ à 4) dans les phase solides II (—), I (---) et cristal liquide (---).

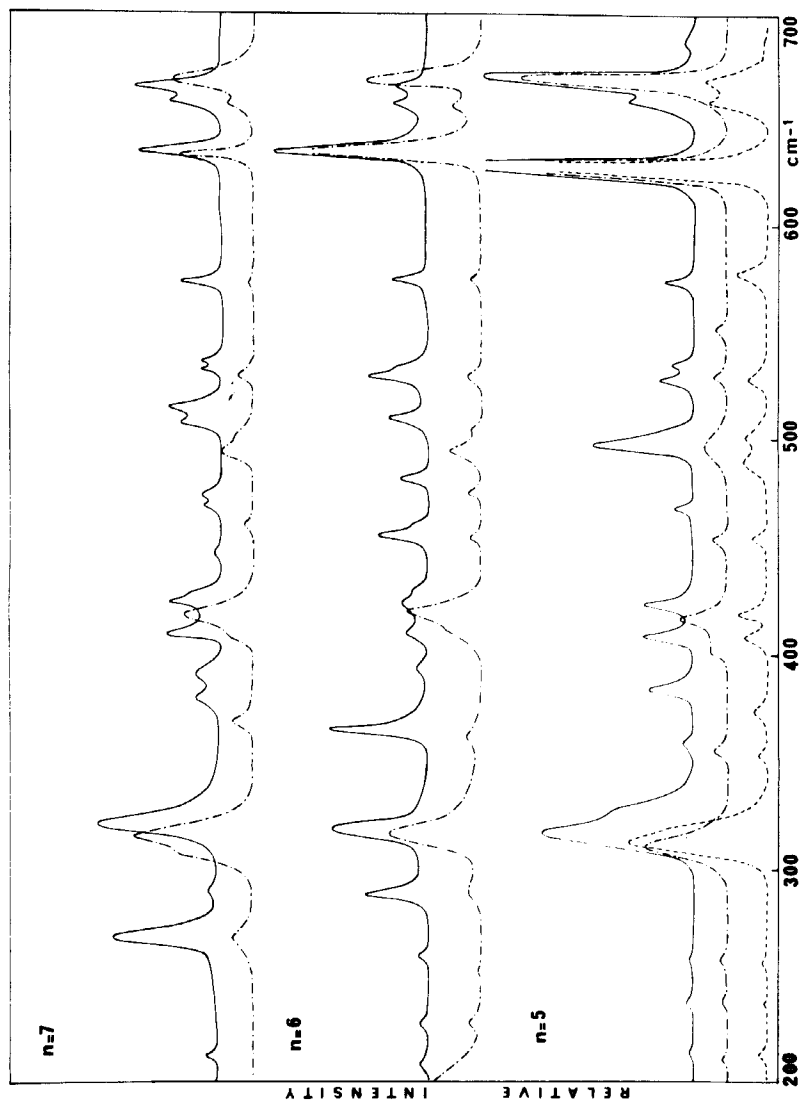


FIGURE 2 Spectres Raman entre 200 et 700 cm^{-1} de 4, 4'-di-*n* alkoxyazoxybenzènes ($n = 5$ à 7) dans les phases solides II (—), I (---) et cristal liquide (-.-).

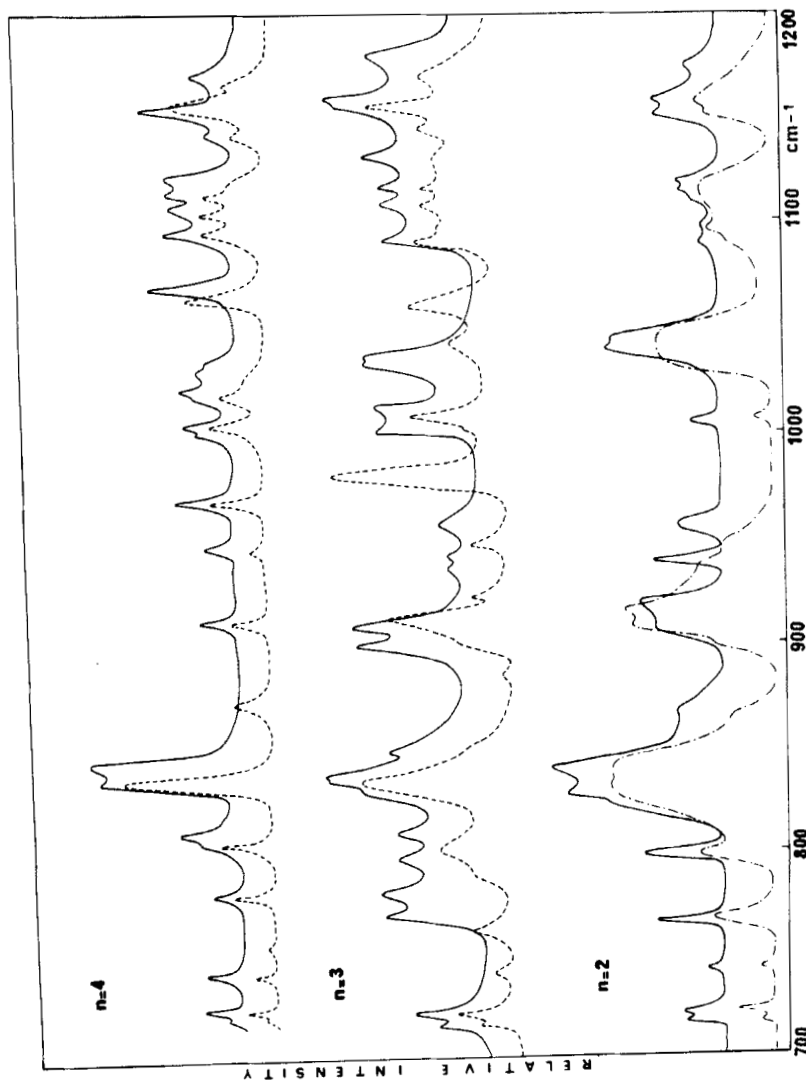


FIGURE 3 Spectres infrarouges entre 700 et 1200 cm^{-1} de 4,4'-di- n alkoxyazobenzènes ($n = 2$ à 4) dans les phases solides II (—), I (...) et cristalline (—, —).

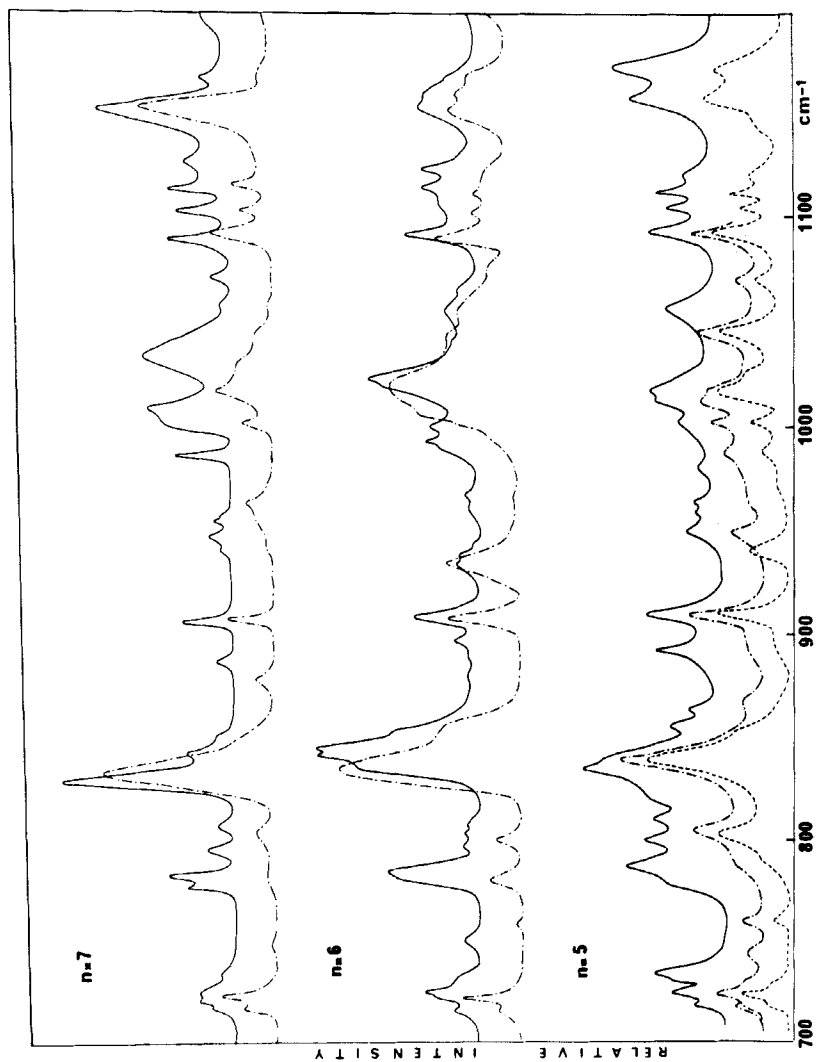


FIGURE 4 Spectres infrarouges entre 700 et 1200 cm^{-1} de 4,4'-di- n alcoxazoxybenzènes ($n = 5$ à 7) dans les phases solides II (—), I (...) et cristal liquide (— · —).

ailleurs, le passage de l'état cristal liquide à l'état liquide n'induisant aucun changement spectral en dehors du phénomène classique d'élargissement des raies dû à l'augmentation de l'agitation thermique, les spectres des composés dans l'état liquide n'ont jamais été représentés.

Pour les composés $n = 2$ à 7 , nous avons reporté en spectroscopie Raman les régions spectrales $200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 1 et 2) et $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 5) et en spectroscopie infrarouge la région $700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3 et 4). Pour le dérivé $n = 1$, le spectre Raman de la forme métastable blanche joint à celui de la forme thermodynamiquement stable à la température ordinaire est représenté sur la figure 6. Enfin, les spectres infrarouge et Raman de 200 à 1600 cm^{-1} de l'espèce perdue sur les parties aliphatiques du $4,4'$ -diéthoxyazoxybenzène ont été reportés dans la Fig. 7.

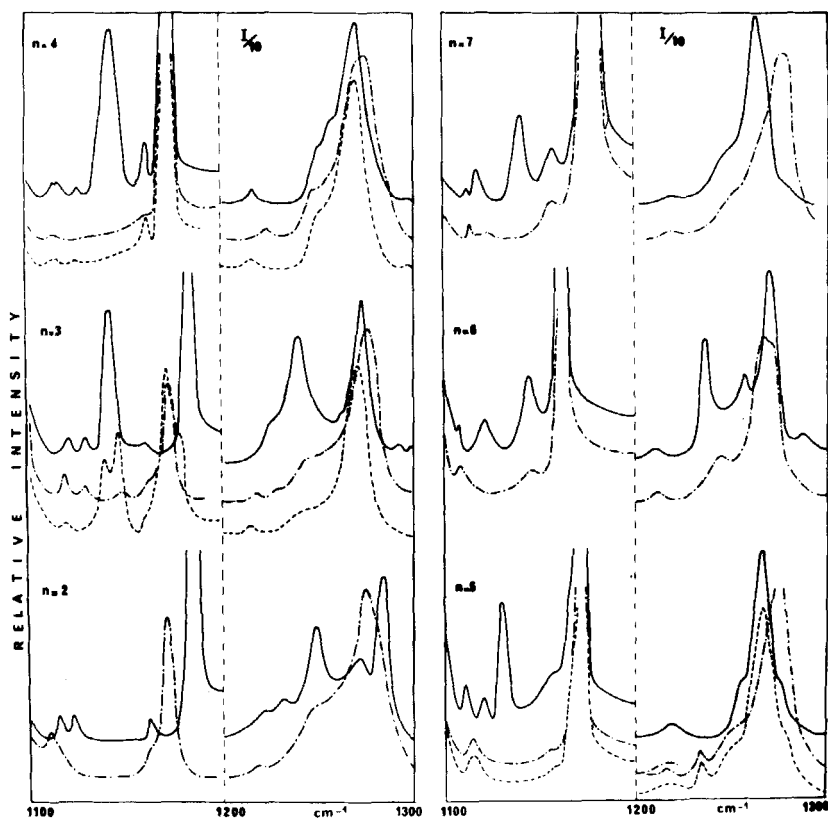


FIGURE 5 Spectres Raman entre 1100 et 1300 cm^{-1} de $4,4'$ -di- n alcoxyazoxybenzènes ($n = 1$ à 7) dans les phases solides II (—), I (---) et cristal liquide (---).

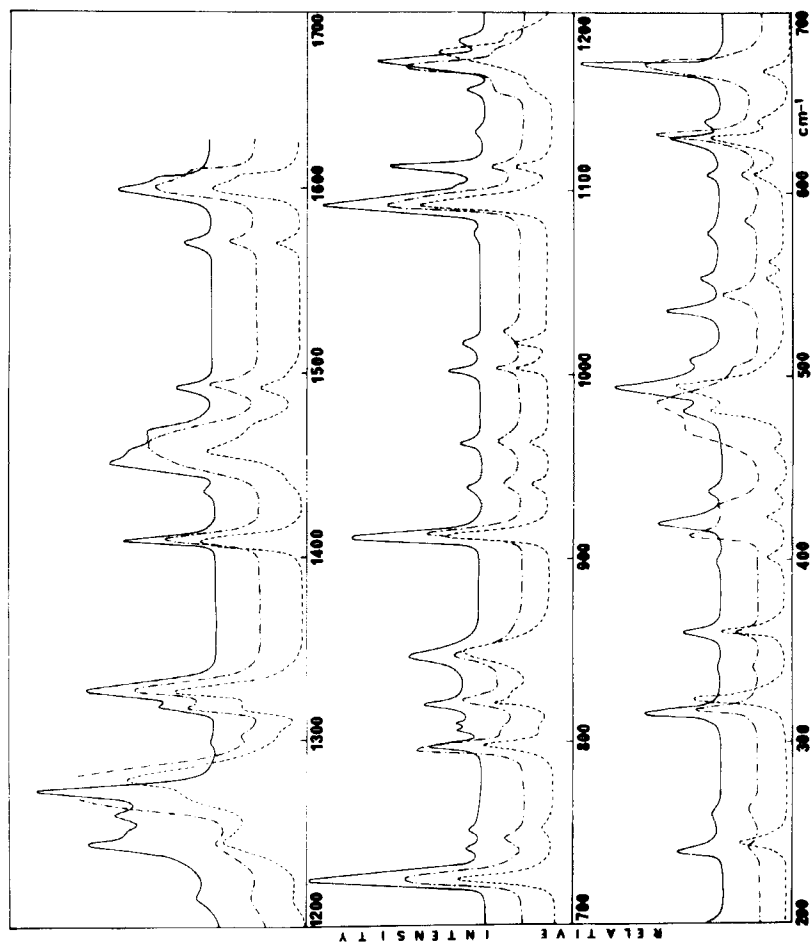


FIGURE 6 Spectres Raman du 4,4'-diméthoxyazoxybenzène entre 200 et 1600 cm^{-1} dans les phase solides II (—), I (....) et cristal liquide (---).

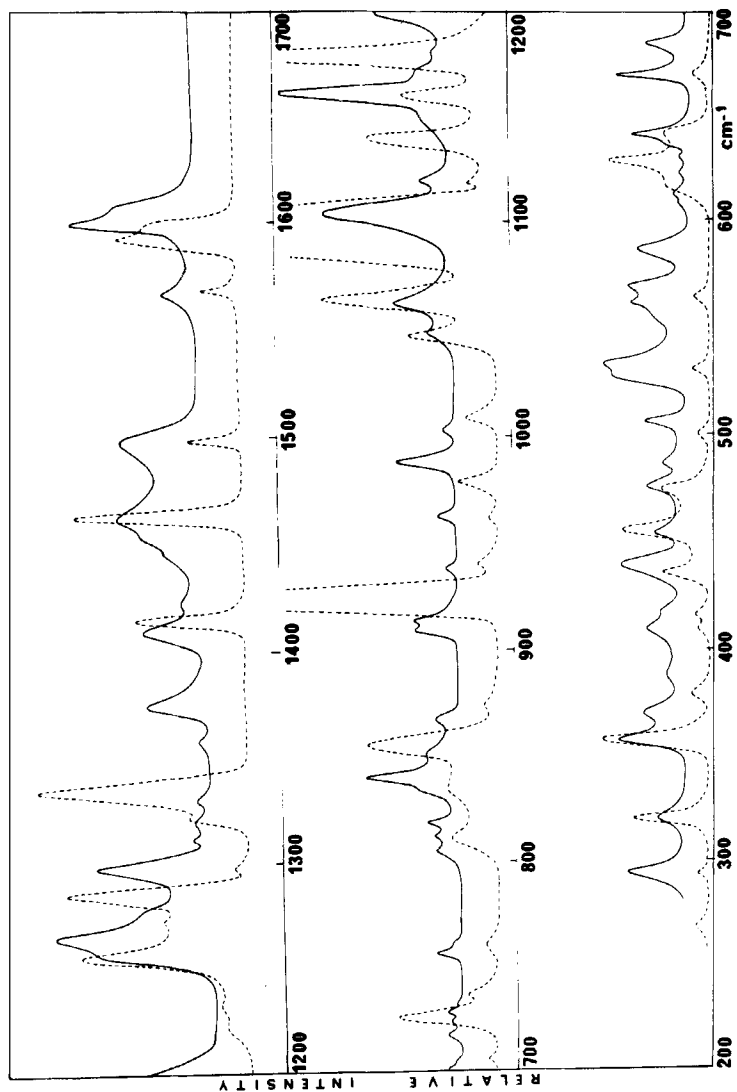


FIGURE 7 Spectres infrarouge (—) et Raman (---) entre 200 et 1600 cm^{-1} du diéthroxy $D_{10}-4,4'$ -azoxybenzène dans la phase solide II.

DENOMBREMENT DES VIBRATIONS

La partie centrale rigide de la molécule, commune à tous les composés étudiés, possède 63 vibrations internes qui peuvent se répartir en 48 modes benzéniques, 9 modes dus au groupement CarNNOCar et 6 modes provenant des mouvements des noyaux l'un par rapport à l'autre.¹⁴ Pour la chaîne alcoxy $-O-(CH_2)_{n-1}CH_3$ on attend $n + 1$ vibrations de valence dont 2ν COC et $(n - 1)\nu$ CC, $n + 1$ vibrations de déformation dans le plan de la chaîne et $n + 1$ vibrations de déformation hors de ce plan. Parmi les $2(n + 1)$ modes de déformation, six concernent la séquence CarOCaCal (δ CarCarO, δ CarOCaCal, δ OCaCal, γ CarOCaCal, γ CarCarO, γ OCaCal); les $2(n - 2)$ vibrations restantes sont à relier à la chaîne hydrocarbonée: $n - 2$ à des vibrations de déformation plane δ CCC et $n - 2$ à des vibrations de torsion τ CCC.¹⁵ Enfin, neuf vibrations sont attendues pour chaque groupement méthyle¹⁶ et à chaque groupement méthylène correspondent 6 vibrations: deux modes de valence, deux modes de balancement respectivement dans le plan ωCH_2 et hors du plan τCH_2 , deux vibrations de déformation de l'angle HCH, symétrique δCH_2 et antisymétrique τCH_2 .¹⁵

Notons le couplage présent dans tous les dérivés benzéniques disubstitués en 4,4' entre les modes de valence des vibreurs CarO-Cal, CarN et les modes benzéniques 1, 12 et 6a, selon la notation de Wilson,¹⁷ conduisant pour chacune des parties de la molécule (partie aniline et partie nitrobenzène) à six modes couplés nommés respectivement e'_s, e'_{as}, e, d, d' et c .¹⁸

Notons que dans l'état solide, chacun des modes précédemment décrit éclate théoriquement en 4 composantes (1 Ag, 1 Bg, 1 Au, 1 Bu) dans le cas d'une structure monoclinique groupe facteur C_{2h} et en deux composantes dans le cas d'une structure triclinique groupe facteur C_i (1 Ag, 1 Au).

DISCUSSION

Dans un premier temps, nous nous limiterons à l'attribution des vibrations internes des solides II, puis seront relevées les modifications spectrales se manifestant lors des transitions solide II-solide I ou solide I-mésophase. L'étude de ces modifications nous conduira à proposer d'une part une structure intramoléculaire complexe de la phase solide II de certains composés et d'autre part des changements de structures des chaînes latérales de tous les composés lors de ces transitions.

A. Interprétation des spectres des phases solides II

Les attributions que nous proposons ont été faites en ce qui concerne la partie centrale, à l'aide des résultats antérieurs que nous avons publiés sur le *trans*-azoxybenzène¹⁴ et le 4,4'-diméthoxyazoxybenzène.⁹ Pour les parties latérales flexibles, hormis l'étude sur l'anisole¹⁶ il n'existe pas dans la littérature de travaux infrarouge et Raman, relatifs à des chaînes alcoxy directement liées à des noyaux benzéniques; nous nous sommes aidés des résultats antérieurs relatifs aux alcanes¹⁹⁻²² et de certains travaux isolés, concernant des acides carboxyliques à chaîne longue.¹⁵

Nous présenterons notre étude par ordre de fréquences croissantes en développant les attributions des modes propres aux chaînes latérales; l'attribution des modes benzéniques peu sensibles à l'allongement des chaînes latérales ou à l'état physique des composés ne sera discutée que lorsqu'il s'agira de modes couplés ou bien lorsque cela permettra d'éclaircir une région spectrale complexe. L'ensemble des attributions proposées est rassemblé dans le Tableau I.

1. *Région 200–700 cm⁻¹.* Les modes de déformation hors du plan des queues flexibles, les vibrations de torsion des groupements méthyle et les mouvements de balancement des noyaux d'une même molécule l'un par rapport à l'autre se situent⁹ entre 200 et 300 cm⁻¹; toutefois, les faibles intensités des absorptions et raies relevées dans ce domaine de fréquence (Fig. 1, 2) nous empêchent de proposer une attribution précise. Au-dessus de 300 cm⁻¹ sont attendus les modes benzéniques 6 *b*, 16 *a*, 16 *b*, les modes couplés c_1, c_2, d'_1 , les vibrations provenant de la partie centrale δ_2 CNN, γ CNNC, les modes de déformation des chaînes latérales δ CarCarO, δ CarOCaI, δ OCaICaI à partir de $n = 2$ et enfin à partir de $n = 3$, $n - 2$ vibrations δ CCC.

La comparaison des spectres infrarouge et Raman des 4,4'-diéthoxyazoxybenzènes, hydrogéné et deutérié (Fig. 2, 7) nous a permis de séparer les vibrations de déformation plane des queues flexibles et les modes benzéniques couplés en raison de leur sensibilité à la deutériation, des vibrations provenant de la partie centrale. Par ailleurs, il nous a paru plus logique d'attribuer dans le premier groupe de vibrations les raies et absorptions sensibles en fréquence ou en intensité lors des transitions solide-solide ou solide-mésophase plutôt à des vibrations propres à la chaîne alcoxy qu'à des modes benzéniques couplés (Tableau I).

Parmi les modes de déformation plane des chaînes alkyles attendus, seul le mode symétrique ou mode "accordéon" fortement actif en Raman a pu être attribué; rappelons que la fréquence de ce mode est

TABLEAU I : Fréquences et attributions des vibrations fondamentales des di-n alcoxy-4,4'- azoxybenzènes (n = 1 à 7)

	1		2		p ^a		2 ^{xx}		3		4		5		6		7	
	Attributions	IR	Raman	IR	Raman		Raman	IR	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
e ⁺ s	1262f	1274f	1271f	1,00	1273f	1273f	1273f	1273f	1273f	1273f	1273f	1273f	1273f	1273f	1273f	1273f	1273f	1273f
	1280f	12751f	1260f	12791f	12951f		12951f		12736p	12731f	1265f	12601f	1268f	1267f	1261f	12601f	1277f	1261f
3	1298f		1298f	1,00	1298f	1298f	1298f	1298f	1298f	1298f	1298f	1298f	1298f	1298f	1298f	1298f	1298f	1298f
4	1316f	13194p	1316f	13246p	1,00	13226p	1317f	1320f	1316f	1317f	1317f	1317f	1317f	1316f	1316f	1316f	1317f	1317f
ν NO	1331m	1331f	1331m	1333f	1,00	1334f	1333m	1330m	1330m	1330m	1328f	1330m	1333f	1330m	1330m	1330m	1331m	1331m
ω CH ₂	1391f	1366f	1366f	1,22	145f		145f	1378f		1378f	1378f	1378f	1378f	1378f	1378f	1378f	1378f	1378f
	1391f	1392f	1392f		1411f	1411f	1411f	1383f	1381m	1381m	1381m	1381m	1381m	1381m	1381m	1381m	1381m	1381m
13 b	1411f	1412f	1411f	1415f	1,00	1416f	1412f	1412f	1411f	1411f	1411f	1411f	1411f	1411f	1411f	1411f	1411f	1411f
6 ⁺ CH ₃	1423f	1424f	1424f		1423f	1423f	1423f	14206p	1425f	1424f	1424f	1424f	1425f	14236p	1422f	14236p	1422f	14236p
140f	1436f	1437f	1436f	1,36	1063f	1060f	1060f	1436f	1436f	1436f	1436f	1436f	1436f	1436f	1436f	1436f	1436f	1436f
6 CH ₃ s ⁺ CH ₃	1462f	1463f	1466	1466	1,37	1050m	1050f	14546p	1454m	14554p	14576p	14554p	14576p	14554p	14576p	14554p	14576p	14554p
ν NN	1462f	1465f	1465f	1464f	1,00	1468f	1465f	1467f	1467f	1467f	1467f	1467f	1467f	1467f	1467f	1467f	1467f	1467f
6 ⁺ CH ₃ δ CH ₂	14704p	14706p	1477f	1,23	1198f	1473f	14726p	1473f	14726p	1473f	1473f	1473f	1473f	1473f	1473f	1473f	1473f	1473f
13 a	1500f	1494m	14954p	1501f	1,00	1500f	1498f	1498f	1494f	1500f	1492f	1496f	1496f	1496f	1496f	1496f	1496f	1496f
6 a	1565m	1567m	1560m	1558m	1,00	1565m	1565m	1562m	1562m	1562m	1562m	1562m	1562m	1562m	1562m	1562m	1562m	1562m
6 b	1590f	1597f	1598f	1594f	1,00	1598f	1595f	1595f	1595f	1595f	1595f	1595f	1595f	1595f	1595f	1595f	1595f	1595f
1602f	16046p	1602f	16046p		16026p	1602f	1602f	1602f	16036p	1598f	1598f	1598f	1598f	1598f	1598f	1598f	1598f	1598f

^a p = ν_H/ν_D
^{xx} dialcoxy-4,4'- azoxybenzène perdeutérioré sur les chaînes aliphatiques latérales
f : très forte ; f : forte ; f : faible ; f : très faible ; 6p : épaulement

Attributions	1		2		ρ^A		2^{nd}		3		4		5		6		7	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
O_2	796.6p	792.7	804m	807.4p	1.00	811m	806m	812m	811m	815.6p	815f	820.6p	821f	824.6p	824f	827f		
10 a	806m	806f	804m	807.6p	1.00	806f	806m	800m	800f	806.6p	803.7f	810m	812m	806f	814f	812.4f	810f	808.1f
	816m	813.7		810m						807m								
Y MO		834m		834m	1.00	833m			837m		836m		835m		840m	835m		835m
O_1	843.7f	843.4	843.6p	853f	1.00	855f	855.6p	852.6p	854f	850.6p	852m	857m	854.6p	857f	855.6p	855m		855m
11	836f	836f	836f	836f	1.00	836f	838.6p	838f	838f	838.6p	838f	840f	840f	838f	838f	831f		831f
	841f	841f	841f	841f			840f	842f	842f	841f	841f			841f	841f	846f		846f
F_2CH_3					1.30	664m	664m	664m	664m	674f	674f	674f	674f	674f	674f	674f		674f
					1.30	705f	705f	705f	705f	705f	705f	705f	705f	705f	705f	705f		705f
					1.20	820f	820f	820f	820f	820f	820f	820f	820f	820f	820f	820f		820f
						912f	912f	912f	912f	912f	912f	912f	912f	912f	912f	912f		912f
6 CHN	944.7f	944.7f	944m	945f	1.00	940f	940f	940f	944f	944f	947f	948f	943f	938f	945f	940f		940f
5	948.7f					962f	964f	960f	962f	964f	964f	964f	958f	958f	958f	958f		958f
17a	960f	962f	960m	960f	1.00	962f	964f	960f	962f	964f	964f	964f	958f	958f	958f	958f		958f
16a	1006m		1006m	1009m	1.00	1009m	1009m	1006m	1006m	1002.6p	1006m	1006m	1006m	1006m	1006m	1006m		1006m
V CC					1.06	980f	980f	980f	980f	980f	980f	980f	980f	980f	980f	980f		980f
					1.06	985f	985f	985f	985f	985f	985f	985f	985f	985f	985f	985f		985f
						1042f	1042f	1042f	1042f	1042f	1042f	1042f	1042f	1042f	1042f	1042f		1042f
						1046f	1046f	1046f	1046f	1046f	1046f	1046f	1046f	1046f	1046f	1046f		1046f
e_2	1055m	1056f	1056m	1058f	1.00	1057f	1055m	1056m	1055f	1057f	1057m	1057m	1057m	1057f	1057f	1057f		1057f
15	1107m	1105.6f	1106.6p			1122f	1122f	1117m	1116f	1108m	1111f	1106m	1109.6p	1109f	1106m	111f		111f
	1113m	1112f	1115m	1115f	1.00	1122f	1122f	1117m	1116f	1108m	1111f	1106m	1109.6p	1109f	1106m	111f		111f
r/CH_3	1180f	1185f	1120f	1120f	1.28	875f	879f	1131m	1128f	1124m	1124f	1123f	1118f	1118f	1130f	1126f		1126f
						1185f	1185f	1185f	1185f	1185f	1185f	1185f	1185f	1185f	1185f	1185f		1185f
f_2	1158f	1158m	1156f	1159m	1.00	1163m	1163m	1158f	1158f	1158f	1158f	1158m	1158f	1158f	1158f	1158f		1158f
	1163m	1159f	1159m	1163f	0.98	1165f	1165f	1160m	1160f	1160f	1160f	1160m	1160f	1160f	1160f	1160f		1160f
a_1	1248f	1248f	1245.6p	1246f	0.99	1256f	1256f	1243f	1242f	1250f	1250.6p	1259f	1257f	1257f	1257f	1257f		1257f
u^+_{as}	1248.6p	1248f	1245.6p			1256f	1256f	1243f	1242f	1250f	1250.6p	1259f	1257f	1257f	1257f	1257f		1257f
	1251f	1253f	1251f	1250.6p		1256f	1256f	1243f	1242f	1250f	1250.6p	1259f	1257f	1257f	1257f	1257f		1257f

d'autant plus basse que la longueur de la séquence trans de la chaîne alkyle concernée est grande.^{23,24} Pour le dérivé $n = 3$, nous observons cette vibration à 337 cm^{-1} ; pour les composés $n = 4, 5$ et 7 , nos attributions sont en accord avec celles de Schnur;¹² enfin dans le composé $n = 6$, contrairement à ce qui avait été proposé par ce dernier auteur, deux raies à 289 cm^{-1} et à 367 cm^{-1} (malgré sa fréquence élevée) ont été reliées à ce type de mouvement: elles diminuent fortement en intensité lors de la transition mésomorphe. En ce qui concerne les modes de déformation du groupement alcoxy, leur fixité en fréquence quelle que soit la longueur de la chaîne hydrocarbonée, montre un couplage faible ou nul entre ces vibrations et les modes "accordéon" des autres séquences de la chaîne. Notons que ce travail nous a conduit à réviser l'attribution concernant le mode $\delta\text{CarOCal}$ du composé $n = 1$ que nous avions proposée précédemment.⁹ A la majorité des vibrations attribuées dans cette région correspondent deux fréquences distinctes qui ne doivent pas être dues à des effets intermoléculaires car soit les éclatements observés sont importants, soit les deux fréquences apparaissent aussi en solution. Toutefois, il nous est impossible de préciser si ces deux fréquences proviennent du couplage du mode concerné par l'intermédiaire du pont central ou bien s'il faut attribuer chacune des fréquences à une des deux parties de la molécule, l'éclatement observé pour une même vibration provenant alors d'un état électronique différent de chacune des extrémités de la molécule.

2. *Région $700\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$.* Les modes benzéniques et les vibrations propres à la partie centrale, δCarNN et δNO attendus dans cette région ont été attribués sans difficulté à l'aide du travail antérieur fait sur le 4,4'-diméthoxyazoxybenzène (PAA)⁹ (Tableau I).

L'attribution des vibrations de valence du groupement alcoxy ($\nu\text{CarOCal}$) et de la chaîne hydrocarbonée (νCC) et des modes de déformation des groupements méthyles (r_{\parallel} et r_{\perp}) et méthylène ($r\text{CH}_2$) attendues dans cette région est plus délicate en raison des couplages possibles d'une part entre les modes $\nu\text{CarOCal}$, νCC , $r_{\parallel}\text{CH}_3$ et d'autre part entre les modes $r_{\perp}\text{CH}_3$ et $r\text{CH}_2$.^{25,26} La grande ressemblance dans la région $1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, où nous avons situé dans le 4,4'-diméthoxyazoxybenzène les modes $\nu\text{CarOCal}$ couplés avec les modes benzéniques 1, 12 et 6 *a*, des spectres Raman de tous les composés (Fig. 5) avec soit celui du PAA stable ($n = 2, 3, 6$) soit celui de la forme métastable "blanche" ($n = 4, 5, 7$) a permis de les attribuer sans difficultés (Tableau I). La fixité en fréquence de ces modes quelque soit la longueur des chaînes latérales montre

l'existence d'un couplage très faible ou nul de ces vibrations avec les vibrations de valence de la chaîne hydrocarbonée; tout se passe comme si la chaîne hydrocarbonée avait d'un point de vue vibrationnel un comportement autonome, l'atome d'oxygène faisant écran entre les deux parties de la molécule.

Les vibrations ν_{CC} de la chaîne aliphatique ainsi que les modes de balancement dans et hors de son plan du groupement méthyle se situent^{15,25,26} entre 800 et 1150 cm^{-1} . La comparaison des spectres infrarouge des deux espèces isotopiques du 4,4'-diéthoxyazoxybenzène conduit à situer dans l'espèce hydrogénée les deux vibrations ν_{CC} vers 1040 cm^{-1} (Fig. 3) et dans l'espèce deutériée à 980–985 cm^{-1} ($\rho = 1,04$) (Fig. 7); par ailleurs la présence dans le dérivé D_{10} de deux bandes infrarouges vers 684 et 703 cm^{-1} (Fig. 7) absentes dans tous les spectres des dérivés hydrogénés de la série nous conduit à faire correspondre dans le dérivé H_{10} la bande infrarouge intense à 924 cm^{-1} (Fig. 3) absente du dérivé deutérié et une absorption contenue dans le massif à 1040 cm^{-1} aux deux vibrations de déformation $r_{\perp}CH_3$ attendues ($\rho \simeq 1,30$). De même nous attribuons le mode de déformation $r_{\parallel}CH_3$ à la bande infrarouge faible à 1120 cm^{-1} déplacée vers 870 cm^{-1} dans le composé deutérié ($\rho = 1,30$) (Fig. 7). Dans les autres dérivés de la série, on retrouve les vibrations de déformation des groupements méthyles à des fréquences proches (Tableau I); la vibration du squelette carboné ν_{CC} totalement symétrique est attribuée à la raie intense qui apparaît à partir de $n = 3$ vers 1130 cm^{-1} dans les spectres Raman des composés (Fig. 5) tandis que les autres vibrations ν_{CC} ont été situées en accord avec l'attribution faite dans le composé $n = 2$, entre 1000 et 1100 cm^{-1} où elles sont surtout visibles en infrarouge (Tableau I).

Restent à attribuer dans cette région les vibrations de balancement hors du plan des groupements méthylène. La comparaison des deux espèces isotopiques du dérivé $n = 2$ (Fig. 3, 7) nous conduit à attribuer cette vibration dans l'espèce hydrogénée à 770 cm^{-1} superposée au mode benzénique couplé d'_1 ; dans le composé deutérié, elle se situe à 590 cm^{-1} ($\rho = 1,30$), le mode d'_1 étant alors observé à 761 cm^{-1} ($\rho = 1,01$). Dans les autres composés, ces vibrations ont été attribuées: elles correspondent généralement à des absorptions infrarouges faibles (Tableau I). L'ensemble des attributions proposées pour les modes propres aux parties hydrocarbonées des chaînes est conforté par l'étude des perturbations spectrales qui apparaissent dans tous les composés au cours des transitions soit polymorphique cristalline soit mésomorphique. L'étude de ces changements spectraux en rapport avec les variations de configuration des chaînes aliphati-

ques sera entreprise dans un chapitre ultérieur. Notons par ailleurs l'attribution des modes de torsion des groupements méthylène νCH_2 n'a pu être faite: en effet, ils sont attendus entre 1200 et 1300 cm^{-1} région dans laquelle se situent également les modes ν CarOcal très intenses en infrarouge et Raman (Fig. 5).

3. *Région 1300–1600 cm^{-1} .* L'attribution des modes benzéniques 14, 19a, 19b, 8a, 8b, ainsi que celle des vibrations νNO , νNN a été faite à partir des résultats obtenus lors de notre étude sur le 4,4'-diméthoxyazoxybenzène. Restent à attribuer dans cette région pour le groupement méthylène le mode de déformation symétrique et le mode de balancement parallèlement au plan de la chaîne carbonée ωCH_2 et pour le groupement méthyle, les modes de déformation $\delta_s\text{CH}_3$, $\delta'_s\text{CH}_3$, $\delta_a\text{CH}_3$. Les modes ωCH_2 n'ont pas été attribués en raison de leur faible activité IR et Raman. Les autres modes de déformation des groupements méthyles et méthylènes se situent dans tous les composés dans le massif infrarouge vers 1460 cm^{-1} où apparaît également le mode νNN . La comparaison des spectres des 4,4'-diéthoxyazoxybenzène hydrogéné et perdeutéérié sur ses parties aliphatiques conduit aux attributions réunies dans le Tableau I; notons l'apparition dans l'espèce isotopique deutériée comme c'est le cas dans l'anisole $\alpha, \alpha', \alpha''\text{D}_3$ ¹⁶ et dans l'éther diéthylique D_{10} ^{25,26} de deux absorptions et raies intenses à 1050 et 1066 cm^{-1} (Fig. 7) correspondant aux modes de déformation du groupement CD_3 , le mode δCD_2 se situant à 1196 cm^{-1} fréquence où est observée une forte absorption infrarouge (Tableau I).

B. Discussion des perturbations spectrales observées lors des transitions solide–solide et solide–cristal liquide

Dans un premier temps, nous envisagerons d'un point de vue théorique les changements configurationnels que peuvent présenter les chaînes latérales flexibles des 4,4'-dialcoxyazoxybenzènes étudiés puis nous décrirons les perturbations spectrales observées expérimentalement au cours des transitions polymorphique solide ou mésomorphique; enfin nous tenterons de relier pour chacun des composés étudiés les changements spectraux relevés aux changements de structure possibles de ces chaînes alcoxy.

Une analyse théorique nous conduit à n'admettre des possibilités d'isomérisation cis-trans entre les chaînes alcoxy et le groupement azoxy que pour les dérivés $n = 1$ à 3; en effet, au delà de $n = 3$, les groupements alcoxy en configuration cis se situent en dehors de l'ellipsoïde d'encombrement de la partie *t*-azoxybenzène, ce qui en-

traîne une déformation trop importante de la molécule par rapport à la direction d'allongement de sa partie centrale: notons que ce type d'isomérisation, au cours d'une transition polymorphique cristalline, a été déjà été mis en évidence par diffraction des rayons X dans le 4, 4'-diéthoxyazoxybenzoate.²⁹ L'apparition de défauts affectant la linéarité de la chaîne alcoxy ne peut être envisagée qu'à partir du dérivé $n = 3$; pour le dérivé $n = 2$ en effet de tels défauts font apparaître des tensions stériques trop importantes entre les atomes d'hydrogène des groupements méthyles et ceux des noyaux benzéniques. De plus, à partir de $n = 3$, seuls peuvent intervenir des défauts ne perturbant pas trop la direction moyenne d'allongement de la molécule: g^{\pm} en bout de chaîne ou à partir de $n = 4$, $g^{\pm}tg^{\mp}$ en milieu de chaîne. La présence du feuillet défaut qui entraîne un changement de direction de la chaîne de 60° par rapport à sa direction initiale est en effet peu probable en milieu de chaîne: il est peu compatible avec le maintien dans la mésophase nématique d'un ordre à courte distance; pour le deuxième défaut, par contre, on assiste simplement à partir du noeud qu'il provoque à un déplacement latéral des deux segments de la chaîne sans que la direction générale d'allongement de la molécule soit fortement perturbée, la longueur de la chaîne se trouvant approximativement diminuée d'un chaînon. Par ailleurs, nous excluons la séquence $g^{\pm}g^{\mp}$ en raison des fortes contraintes stériques intramoléculaires qu'elle suppose.

Les changements spectraux significatifs que l'on observe au cours de différentes transitions concernent uniquement des vibrations propres aux parties latérales flexibles: vibrations de valence $\nu\text{CarOCal}$, νCC (Fig. 5), vibrations de déformation du groupement alcoxy et des chaînes hydrocarbonées (Fig. 1, 2), modes de balancement dans le plan de la chaîne du groupement méthyle (Fig. 5) et hors de ce plan des groupements méthyle et méthylène (Fig. 3, 4). En relation avec ce qui a été observé précédemment, lors de l'étude des modes externes,¹ seules les transitions solide-solide suffisamment énergétiques donnent lieu à des perturbations spectrales (Fig. 1-5); ainsi les transitions II-I des dérivés $n = 2$ et 7, I-II du composé $n = 1$ et I-I' des dérivés $n = 4$ et 7, très peu énergétiques ne donnent lieu à aucun changement d'allure spectrale tandis que pour les dérivés $n = 3$ et $n = 5$ et à un degré moindre pour le composé $n = 4$, on observe au cours des transitions II-I beaucoup plus énergétiques des perturbations spectrales importantes. Au cours de la transition mésomorphique, c'est le phénomène inverse qui est observé: pour les dérivés $n = 2$, 6, 7 ce n'est qu'à cette transition qu'apparaissent des changements d'allure spectrale tandis que pour le dérivé $n = 3$, 4, 5 on note seulement leur accentuation.

L'intensité de la raie Raman correspondant au mode de déformation symétrique "accordéon" diminue très fortement au cours des transitions solide-solide ou solide-mésophase (Fig. 1, 2). Schnur¹² ne connaissant pas l'existence du phénomène de polymorphie cristalline a situé la disparition de la raie Raman forte et donc l'apparition de défauts configurationnels dans les chaînes latérales flexibles, indifféremment dans tous les composés à la transition solide-mésophase. De plus, pour le dérivé $n = 4$ c'est au cours de la transition solide II-solide I ($T = 321$ K) qu'a lieu ce phénomène et non comme le suppose ce même auteur lors de l'autre transition polymorphique I-I' ($T = 358$ K) beaucoup moins énergétique.¹ Notons que la disparition de la raie attribuée à cette vibration lors de ces transitions ne s'accompagne pas lorsque cela serait possible (à partir des dérivés $n = 4$) de l'apparition d'une ou de plusieurs autres raies correspondant aux séquences trans des nouvelles configurations en raison peut-être de leurs trop faibles intensités.

Pour les modes $\delta\text{CarOCaI}$ et $\delta\text{OCaI CaI}$ qui se situent à des fréquences proches dans tous les composés, on observe au cours des différentes transitions des glissements faibles de fréquence accompagnés d'une diminution importante de l'intensité de certaines raies (Fig. 1, 2). La séquence CarOCaI CaI ne peut avoir qu'une configuration trans et seul peut changer l'environnement de ces groupements au cours des transitions solide-solide ou solide-mésophase. Ce serait donc ce changement d'environnement qui perturberait l'intensité de ces vibration en raison de la forte polarité de ce groupement lié directement à la partie centrale t-azoxybenzène très polarisable.

Alors que pour les modes de déformation "accordéon" de la chaîne et les modes de déformation du groupement CarOCaI CaI , les transitions solide-solide ou solide-mésophase se traduisent essentiellement par des changements d'intensité des raies ou bandes qui leur correspondent, pour les vibrations ν_{CC} , $r_{\parallel}\text{CH}_3$, r_{CH_2} et $r_{\perp}\text{CH}_3$ l'affaiblissement de l'intensité des bandes ou raies correspondantes s'accompagne de l'apparition dans le même domaine de fréquence de bandes ou raies nouvelles (Fig. 3-5) que nous avons attribuées à ces vibrations dans une nouvelle configuration. L'ensemble des attributions que nous proposons pour ces bandes ou raies nouvelles a été rassemblé dans le Tableau II; nous y avons joint les fréquences des vibrations correspondant aux configurations trans provenant du Tableau I.

Dans le cas des dérivés $n = 1$ et $n = 2$, l'étude des modes externes nous avait conduit à relier les variations d'entropie observées lors des transitions solide-solide plutôt à l'apparition d'un désordre statistique

TABLEAU II : Fréquences des vibrations de chaînes latérales en configuration *trans* ou possédant un ou plusieurs défauts conformationnels des di-*n* alcoxy-4,4'-azoxybenzènes (*n* = 2 à 7)

<i>n</i>	2		3		4		5		6		7	
	Trans		Trans	Gauche	Trans	Gauche	Trans	Gauche	Trans	Gauche	Trans	Gauche
ν \perp CH ₃	1120 IRm, Rf		1131 IRm	1146 IRm	1124 IRm	1145 IRf	1123 IRm	1146 IRép	1126 IRm	1140 f	1128 IRm	1152 IRép
ν \parallel CH ₃	{	1046 IRf, IRf	1046 IRf	926 IRf	1025 IRf				1020 IRf	890 IRf	1014 IRf	
		924 IRf	904 IRf	889 IRf	904 IRép	874 IRm	892 IRf	871 IRf	898 IRf	877 IRf	892 IRm	880 IRf
ν CH ₂	{	770 IRf	772 IRf	767 IRm	780 IRf	757 IRf	787 IRf	760 IRm	789 IRf		798 IRm	
				744 IRm	741 IRm	741 IRm	779 IRép	744 IRm	786 IRf	752 IRf	786 IRf	752 IRf
							732 IRép		726 IRf		738 IRf	740 IRf
											727 IRf	
ν CC	{	1042 IRf	1138 RF	1067	1141 RF	1067 IRf	1130 RF	1074 IRm	1130 Rm		1140 Rm	
			1016 IRf	1062	1038		1059 IRf			937 IRf		
				975 IRf	1033			1050 IRf	massif 980-1080		1077 IRm	
						970 IRm	1030 IRép	990 IRf			1063 IRép	1023 IRf
											1047 IRép	
											1036 IRf	968 IRf
											988 IRf	

IR : infrarouge ; R : Raman ; RF : très fort ; F : fort ; m : moyenne ; f : faible ; ép : épaulement

dans le cristal qu'à des changements configurationnels de type *cis-trans* entre le groupement alcoxy et la partie azoxy.¹ L'étude des modes internes n'infirme pas cette hypothèse: dans le cas de $n = 1$, les perturbations spectrales entre les deux formes solides concernent des variations d'intensité de certaines raies plutôt que des variations de fréquence (Fig. 6), tandis que pour le dérivé $n = 2$, des changements spectraux de même nature n'apparaissent que lors de la transition mésomorphique (Fig. 1, 3, 5). Ces variations d'intensité concernent des raies correspondant aux vibreurs CarOCal; elles se retrouvent dans les composés de rang plus élevé dans lesquels une isomérisation de type *cis-trans* est exclue; il faut donc penser que ces changements rendent plutôt compte de l'environnement différent de chaque molécule dans les deux états de la transition en raison de la grande polarité de la liaison étheroxyde en position α de la partie centrale fortement polarisable. De plus notons que pour le composé $n = 2$, l'absence dans le spectre de la forme solide haute température ou de l'état nématique d'absorptions ou de raies nouvelles attribuables à des changements de configuration des chaînes éthoxy confirme l'hypothèse que nous avons faite précédemment relative à l'absence dans ce composé de défauts de type g^\pm .

Pour le composé $n = 3$, on observe au cours de la transition II-I l'apparition dans la région des vibrations ν_{CC} de bandes infrarouges intenses à 980 cm^{-1} et 1070 cm^{-1} tandis que diminuent en intensité les absorptions correspondant aux modes ν_{CC} de la forme solide basse température (Fig. 3). Dans cette dernière forme cristalline on a montré par diffraction des rayons X que les groupes propyloxy ont une structure toute *trans*.²⁷ Cette évolution est en faveur de l'existence dans la forme solide haute température du seul défaut envisageable: g^\pm sur la dernière liaison Cal-Cal des chaînes latérales. En accord avec cette hypothèse, notons l'apparition dans les spectres de la forme solide I (Fig. 3-5) d'absorptions et raies que nous avons attribuées aux modes r_{\parallel} et r_{\perp} des groupements méthyle et r des groupements méthylène dans la nouvelle configuration (Tableau II).

De grandes analogies spectrales existent entre les dérivés $n = 3$ et $n = 5$ dans les régions propres aux vibrations des groupements CarOCal, aux vibrations ν_{CC} , r_{\perp} ou $r_{\parallel}\text{CH}_3$ et $r\text{CH}_2$ pour les formes solides haute et basse températures (Fig. 3-5). Ceci d'une part nous incite à faire pour la chaîne pentyloxy dans le solide basse température l'hypothèse d'une configuration toute *trans*; d'autre part, ceci met en évidence l'apparition, lors de la transition polymorphique solide, de défauts configurationnels, la rupture de la linéarité de la chaîne alkyle étant liée entre autres à la présence des bandes in-

frarouges vers 980 et 1070 cm^{-1} attribuées comme pour le dérivé $n = 3$ à des modes de valence νCC gauche; de même sont observées des bandes infrarouges nouvelles attribuées au mode de balancement des groupements méthyle et méthylène dans la configuration gauche (Tableau II). La similitude spectrale de ces composés $n = 3$ et $n = 5$ dans leurs formes solides haute température incline à faire l'hypothèse pour le dérivé $n = 5$ dans cette phase solide d'un défaut g^{\pm} en bout des chaînes plutôt que de défauts $g^{\pm}tg^{\mp}$ en milieu de chaîne.

Pour le composé $n = 4$, on note dans les spectres de la phase solide basse température à côté des absorptions et raies attribuées aux chaînes butyloxy en configuration *trans* la présence d'autres absorptions ou raies qui ne peuvent correspondre qu'à des configurations gauches de ces chaînes (Tableau II); relevons en particulier les absorptions à 1074 cm^{-1} et 970 cm^{-1} (Fig. 3); par ailleurs notons à l'appui de cette hypothèse la similitude dans la région 700–900 cm^{-1} des spectres de la phase solide basse température du dérivé $n = 4$ avec ceux des formes solides haute température des composés $n = 3$ et 5 (Fig. 3, 4). En ce qui concerne le mode accordéon δCCC , il lui correspond une raie large dont le maximum est proche de celui du composé $n = 3$ (Fig. 1). L'observation des spectres de la phase solide haute température du composé $n = 6$ entre 700 et 1300 cm^{-1} (Fig. 4, 5) conduit aux mêmes conclusions que celles avancées dans le cas de $n = 4$; de plus, pour ce composé dans cette même phase solide deux modes "accordéon" sont attribués qui correspondent à deux séquences *trans* différentes des chaînes hexyloxy (Tableau I); on note la quasi disparition des raies intenses à 289 cm^{-1} et 367 cm^{-1} qui leur correspondent lors de la transition mésomorphique (Fig. 2). L'ensemble de ces résultats est en faveur de la présence, dès la phase solide basse température des composés $n = 4$ et $n = 6$, de défauts configurationnels.

Pour $n = 7$, on retrouve spectroscopiquement les résultats²⁰ obtenus par diffraction des rayons X sur la configuration *trans* de la chaîne heptyloxy dans l'état solide basse température; ainsi dans la région du mode accordéon contrairement au composé $n = 6$ une seule raie attribuable à cette vibration est observée (Fig. 2); de même dans la région des modes de valence νCC et des modes de balancement des groupes méthyles et méthylène, les spectres s'interprètent dans l'hypothèse d'une configuration toute *trans* de la chaîne heptyloxy (Fig. 4, 5). La transition I-I' ne comporte aucun changement configurationnel; par contre le passage à la phase smectique s'accompagne de la diminution ou disparition des bandes ou raies attribuées à la configuration *trans*, de nouvelles bandes ou raies

apparaissant qui correspondent à des défauts g^{\pm} ou $g^{\pm}tg^{\mp}$ de la chaîne hydrocarbonée (Tableau II).

CONDITIONS EXPERIMENTALES

La purification des composés a été décrite précédemment ainsi que les conditions d'enregistrement des spectres Raman.¹

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 225. L'incertitude sur les fréquences est de l'ordre de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour les bandes fines. Pour les études à température égale ou supérieure à 298 K, une cellule chauffante Perkin Elmer modèle 124 a été utilisée; pour celles qui ont été effectuées à 90 K, une cellule à froid conventionnelle refroidie par de l'azote liquide a été utilisée. Les composés $n = 3$ et $n = 5$, dont la vitesse de transformation I-II est élevée, étaient fondus puis ramenés à la phase II par refroidissement à la température ordinaire dans un but d'homogénéisation. Dans le cas des composés $n = 4, 6, 7$, pour lesquels dans ces conditions le passage I-II n'est pas observé, le produit II était déposé sur les faces d'ICs par évaporation d'une solution étherée. Pour tous les composés, le même échantillon était étudié soit dans la cellule à froid, soit dans la cellule chauffante. Au cours de l'enregistrement des spectres dans la cellule chauffante, l'état physique des composés était vérifié pour les formes solides II ou I à partir d'absorptions spécifiques de l'un ou de l'autre polymorphe et pour les états cristal liquide et liquide par les variations d'anisotropie optique observées à l'aide de nicols croisés.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Madame Joëlle Fillaux (Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Université P. et M. Curie) pour son aide technique.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Gruger, F. Romain, et N. Le Calvé, Part I, this journal.
2. B. J. Bulkin, D. Grunbaum, et A. V. Santoro, *J. Chem. Phys.* **51**, 1602 (1969).
3. B. J. Bulkin et W. B. Lok, *J. Phys. Chem.* **77**, 326 (1973).
4. C. Destrade et H. Gasparoux, *J. Phys. (Paris)* **36**, 105 (1975).
5. C. Destrade, F. Guillon, et H. Gasparoux, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36**, 115 (1976).

6. N. Yellin et I. W. Levin, *Biochem.* **16**, 642 (1977).
7. K. Usha Denitz, A. I. Mehta, U. R. K. Rao, P. S. Parvathanathan, et A. S. Paranjpe, *Phys. Lett.* **63 A**, 105 (1977).
8. H. Matsuura et H. Murata, *J. Raman Spectrosc.* **12**, 144 (1982).
9. A. Gruger et N. Le Calvé, *J. Mol. Struct.* **21**, 97 (1974).
10. K. Shibata, M. Kutsukane, H. Takahashi, et K. Higasi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **49**, 406 (1976).
11. J. M. Schnur, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1141 (1972).
12. J. M. Schnur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 155 (1973).
13. S. I. Mizushima et T. Shimanouchi, *Proc. Imp. Acad. Tokyo* **20**, 86 (1944).
14. A. Gruger et N. Le Calvé, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 1253 (1972).
15. C. Vogel, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie (1978).
16. M. T. Forel, C. Garrigou-Lagrange, J. Gemin, et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.* **1963**, 1047.
17. E. B. Wilson, *Phys. Rev.* **45**, 706 (1934).
18. C. Garrigou-Lagrange, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Bordeaux (1962).
19. R. G. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 116 (1961).
20. J. H. Schachtschneider et R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta* **19**, 117 (1963).
21. R. G. Snyder et J. H. Schachtschneider, *Spectrochim. Acta* **19**, 85 (1963).
22. R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.* **47**, 1316 (1967).
23. H. Takeushi, T. Shimanouchi, M. Tasumi, G. Vergoten, et G. Fleury, *Chem. Phys. Lett.* **28**, 449 (1974).
24. F. Berdozi, R. G. Priest, et J. M. Schnur, *J. Raman Spectrosc.* **4**, 389 (1971).
25. J. P. Perchard, J. C. Monier, et P. Dizabo, *Spectrochim. Acta* **27A**, 447 (1971).
26. H. Weiser, W. G. Laidlaw, P. J. Krueger, et H. Fuhrer, *Spectrochim. Acta* **24A**, 1055 (1968).
27. F. Romain, J. Guilhem et A. Gruger, à paraître.
28. M. Cotrait, P. Marsau, et H. Pesquer, *Acta Cryst.* **B 35**, 1102 (1979).
29. W. R. Krigbaum, et T. Taga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **28**, 85 (1974).